

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-126552

(43)Date of publication of application : 16.05.1995

(51)Int.Cl.

C09D 4/02

(21)Application number : 05-272472

(71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD

(22)Date of filing : 29.10.1993

(72)Inventor : YOSHIDA TATSURO

KAIYA NORIHIRO

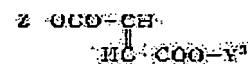
ITO TETSUYA

AMAYA NAOYUKI

(54) FLUORINE-CONTAINING CURABLE LIQUID COATING COMPOSITION AND FLUORINE-CONTAINING CURED COATING FILM**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a fluorine-containing curable liquid coating compsn. which gives a transparent, thin coating film having excellent weatherability and heat resistance, a high hardness, and a low refractive index by compounding a specific fluorocopolymer with a fluorine-contg. solvent.

CONSTITUTION: The coating compsn. contains a fluorocopolymer and a fluorine-contg. solvent. The copolymer comprises structural units of which at least 50wt.% consists of fluorinated di(meth)acrylic ester units of formula I (wherein X1 and X2 are each H or methyl; and Y1 is an at least trifluorinated 1-14C alkyl group, etc.) and fluorinated (meth)acrylic acid units of formula II (wherein X3 is H or methyl; and Y2 is an at least trifluorinated 2-14C alkyl group, etc.) and/or fumaric diester units of formula III (wherein Z is a 3C higher branched alkyl group; and Y3 is an at least trifluorinated 2-14C alkyl).



【物件名】

刊行物 3

【添付書類】



刊行物 3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-126552

(43) 公開日 平成7年(1995)5月16日

(51) Int. Cl.⁴

C 0 9 D 4/02

識別記号

P D R

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-272472
 (22) 出願日 平成5年(1993)10月28日

(71) 出願人 000004341
 日本油脂株式会社
 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
 (72) 発明者 吉田 達朗
 茨城県つくば市春日2-9-6
 (72) 発明者 海谷 祐博
 茨城県つくば市春日2-37-4-507
 (72) 発明者 伊藤 哲也
 茨城県つくば市春日2-20-3
 (72) 発明者 天谷 直之
 茨城県つくば市上郷2210-5
 (74) 代理人 弁理士 西井 一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 含フッ素硬化性塗液及び含フッ素硬化被膜

(57) 【要約】

【構成】 特定の含フッ素ジ(メタ)アクリル酸エステルと、特定の含フッ素(メタ)アクリル酸エステル及び／又は特定のフマル酸ジエステルを構成単位として50重量%以上含有する含フッ素重合体と、含フッ素溶媒とを含有することを特徴とする含フッ素硬化性塗液及びその含フッ素硬化性塗液を重合硬化した鉛筆硬度H以上及び屈折率1.44以下を有する含フッ素硬化被膜。

【効果】 本発明の含フッ素硬化性塗液を硬化させて得られる被膜は、耐候性、耐熱性、撥水撥油性に優れ、更に表面硬度が高いので耐磨耗性にも優れ、しかも低屈折率であるので、光透過性を有する特に反射防止膜材料等として有用である。

(2)

特開平7-126552

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式1（式中 X^1 及び X^2 は、同一若しくは異なる基であって、水素原子又はメチル基を示し、 Y^1 は、フッ素原子を3個以上有する炭素数1～14のフルオロアルキル基又はフッ素原子を4個以上有する炭素数3～14のフルオロシクロアルキル基を示す。）で表わされる含フッ素ジ（メタ）アクリル酸エステルと、下記一般式2（式中 X^1 は、水素原子又はメチル基を示し、 Y^1 は、フッ素原子を3個以上有する炭素数2～14のフルオロアルキル基又はフッ素原子を4個以上有する炭素数4～14のフルオロシクロアルキル基を示す。）で表わされる含フッ素（メタ）アクリル酸エステル及び/又は下記一般式3（式中 Z は、炭素数3以上の分岐アルキル基、炭素数4以上のシクロアルキル基又はフッ素原子を3個以上有するフルオロアルキル基を置換基として含有する炭素数3以上の分岐アルキル基若しくは炭素数4以上のシクロアルキル基を示し、 Y^1 は、フッ素原子を3個以上有する炭素数2～14のフルオロアルキル基又はフッ素原子を4個以上有する炭素数4～14のフルオロシクロアルキル基を示す。）で表わされるフル酸ジエステルを構成単位として50重量%以上含有する含フッ素重合体と、含フッ素溶媒とを含有することを特徴とする含フッ素硬化性塗液。

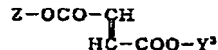
【化1】



【化2】



【化3】



【請求項2】 請求項1記載の含フッ素硬化性塗液を重合硬化して得られる鉛筆硬度がH以上の表面硬度と、1.44以下の屈折率とを有することを特徴とする含フッ素硬化被膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高い表面硬度を有し、各種基材表面等に使用可能な含フッ素硬化被膜及び該硬化被膜の原料として使用できる含フッ素硬化性塗液に関する。

【0002】

【従来の技術】 フルオロカーボン類は、フッ素原子の強い電子吸引力によりC-F結合が非常に強く化学的に安定であり、水素原子のような相互作用力（ファンデルワールス力）を有しないので、炭化水素系物質とは異なった性質、例えば、低粘度、高揮発性などを示す。これらのフッ素原子に起因する特性は、低分子物質ばかりでなく、高分子物質、すなわちフッ素原子を多数有する樹脂（フッ素樹脂）に於いても同様に発現する。特にフッ素

樹脂は、その低い屈折率、化学的安定性、耐熱性等を利用して、低屈折率被膜樹脂として使用されている。

【0003】 しかしながら、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、パーフルオロエチレン重合体等の高分子主鎖中にフッ素原子が導入されている重合体は、耐熱性、化学的安定性に優れているものの、熱可塑性樹脂のような熱加工を必要とする材料の処理に用いる場合に加工性に難があり、また有機溶媒に対する溶解性に劣るといった問題がある。更には金属、プラスチック、ガラス、木材等の材料の表面を前記フッ素樹脂でコーティングして表面処理する場合、一旦前記フッ素樹脂を加熱溶解した後、機械的に圧着するという操作が必要であり、そのため複雑な形状を有する基材には、コーティングすることができず、またガラスのように機械的に脆い基材には不適である等、コーティングできる素材が限定されるという問題がある。またこれらの重合体は、不透明か、若しくは1.44より大きい屈折率を有するため、透明性を必要とする低屈折率被膜樹脂としては不適である。

【0004】 そこでこのような熱加工性の改良、有機溶媒に対する可溶性の改良を目的として、パーフルオロエチレンモノマーと他のモノマーとの共重合が提案されているが、高分子主鎖中にメチレン基を有するために耐熱性が悪く、有機溶媒への溶解性も不十分であり、また十分な低屈折率も得られていない。

【0005】 また、側鎖にパーフルオロアルキル基を有する重合性モノマー、例えば、アクリル酸含フッ素アルキルエステルやメタクリル酸含フッ素アルキルエステルを含む重合体あるいは含フッ素アルキルスチレンを含む重合体も提案されている。

【0006】 しかしながら、含フッ素アルキルスチレン等を含む重合体は、有機溶媒に対する溶解性は改善されているものの、芳香族基が紫外線を吸収して劣化反応が進むため長期の安定性（耐候性）に劣り、また芳香族基は高い屈折率を示すため低屈折率被膜樹脂としては不適であるという問題がある。一方、前記含フッ素アルキルエステルは低い屈折率を示すものの、表面硬度が低いため耐摩耗性が劣るという欠点がある。

【0007】 更にこれらの含フッ素モノマーを基材に膜厚10μm以下に塗布しても、フッ素化合物特有の低表面エネルギー、低粘度のために基材にはじかれてしまい、均一な被膜を得ることは非常に困難である。従って反射防止膜のように可視光の1/4の膜厚、即ち0.09～0.2μmの膜厚を要求される薄膜を形成することは非常に困難である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、耐熱性、耐熱性に優れ、表面硬度が高く、膜厚10μm以下の薄膜化が可能で、しかも光透過性を有する低屈折率の含フッ素硬化被膜及び該硬化被膜の原料として使用可能な含フッ素硬化性塗料を提供することにある。

(3)

特開平7-126552

3

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記一般式化4（式中 X^1 及び X^2 は、同一若しくは異なる基であって、水素原子又はメチル基を示し、 Y^1 は、フッ素原子を3個以上有する炭素数1～14のフルオロアルキル基又はフッ素原子を4個以上有する炭素数3～14のフルオロシクロアルキル基を示す。）で表わされる含フッ素ジ（メタ）アクリル酸エステル（以下ジ（メタ）アクリル酸エステル1と称す）と、下記一般式化5（式中 X^1 は、水素原子又はメチル基を示し、 Y^1 は、フッ素原子を3個以上有する炭素数2～14のフルオロアルキル基又はフッ素原子を4個以上有する炭素数4～14のフルオロシクロアルキル基を示す。）で表わされる含フッ素ジ（メタ）アクリル酸エステル（以下（メタ）アクリル酸エステル2と称す）及び／又は下記一般式化6（式中 Z は、炭素数3以上の分岐アルキル基、炭素数4以上のシクロアルキル基又はフッ素原子を3個以上有するフルオロアルキル基を置換基として含有する炭素数3以上の分岐アルキル基若しくは炭素数4以上のシクロアルキル基を示し、 Y^1 は、フッ素原子を3個以上有する炭素数2～14のフルオロアルキル基又はフッ素原子を4個以上有する炭素数4～14のフルオロシクロアルキル基を示す。）で表わされるフマル酸ジエステル（以下フマル酸ジエステル3と称す）を構成単位として50重量%以上含有する含フッ素重合体（以下重合体4と称す）と、含フッ素溶媒とを含有することを特徴とする含フッ素硬化性塗液が提供される。

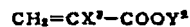
【0010】

【化4】



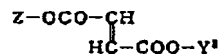
【0011】

【化5】



【0012】

【化6】



【0013】また本発明によれば、前記含フッ素硬化性塗液を重合硬化して得られる鉛筆硬度がH以上の表面硬度と、1.44以下の屈折率とを有することを特徴とする含フッ素硬化被膜が提供される。

【0014】以下本発明を更に詳細に説明する。

【0015】本発明の含フッ素硬化性塗液は、前記一般式化4で表わされるジ（メタ）アクリル酸エステル1と、前記一般式化5で表わされる（メタ）アクリル酸エステル2及び／又は前記一般式化6で表わされるフマル酸ジエステル3を構成単位として特定量含有する重合体4と、含フッ素溶媒とを含む塗液であって、硬化させた際には、三次元網目構造を呈し、ガラス転移温度が高

4

く、耐熱性、耐候性等に優れた硬化被膜を得ることができる。前記一般式化4、化5及び化6において、 Y の炭素数が15以上の場合には製造が困難である。

【0016】前記ジ（メタ）アクリル酸エステル1としては、例えばジ（メタ）アクリル酸-2, 2, 2-トリフルオロエチルエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチルエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシルエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-トリデカフルオロヘプチルエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ペンタデカフルオロオクタチルエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ノナデカフルオロデシルエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシルエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸-2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸-3-トリフルオロメチル-4, 4, 4-トリフルオロブチルエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸-1-メチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルエチレングリコール、ジ（メタ）アクリル酸-1-メチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルエチレングリコール等を好ましく挙げることができる。このようなジ（メタ）アクリル酸エステル1を調製するには、例えば、相当する含フッ素エポキシと（メタ）アクリル酸との通常の開環反応により容易に得ることができるヒドロキシ（メタ）アクリル酸エステルと、（メタ）アクリル酸との通常のエステル化反応等により容易に得ることができる。

【0017】前記重合体4は、前記（メタ）アクリル酸エステル2及び／又はフマル酸ジエステル3により構成される構成単位を50重量%以上、好ましくは70重量%以上含む重合体であって、他の共重合可能なモノマーにより構成される構成単位を50重量%以下含んでいても良く、各構成単位はランダムでもブロックでも良い。この際（メタ）アクリル酸エステル2及び／又はフマル酸ジエステル3で構成される構成単位が50重量%未満

(4)

特開平7-126552

5

の場合にはジ(メタ)アクリル酸エステル1との相溶性が悪くなり、均一な塗膜が得られない。また前記(メタ)アクリル酸エステル2及びフマル酸ジエステル3の両方の構成単位を含む場合の各構成単位の配合割合は、合計が50重量%以上となれば特に限定されるものではない。

【0018】前記重合体4の構成単位となりうる前記(メタ)アクリル酸エステル2としては、例えば(メタ)アクリル酸-2, 2, 2-トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフル
10 オロプロピル、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロプロピル、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ノナフルオロペンチル、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシ
ル、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-トリデカフルオロヘプ
チル、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-ペンタデカフル
15 オロオクチル、(メタ)アクリル酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフル
オロオクチル、(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 1
0, 10, 10-ノナデカフルオロデシル、(メタ)ア
クリル酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフル
20 オロデシル、(メタ)アクリル酸-2-トリフルオロメチ
ル-3, 3, 3-トリフルオロプロピル、(メタ)ア
クリル酸-3-トリフルオロメチル-4, 4, 4-トリフ
ルオロプロピル、(メタ)アクリル酸-1-メチル-2, 30
2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、(メタ)ア
クリル酸-1-メチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘ
プタフルオロプロピル等を好ましく挙げることで、
使用に際しては単独若しくは混合物として用いることが
できる。

【0019】また前記重合体4の構成単位となりうる前
記フマル酸ジエステル3としては、例えばフマル酸イソ
プロピル-2, 2, 2-トリフルオロエチル、フマル酸
イソプロピル-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロ
40 ピル、フマル酸イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘ
プタフルオロプロピル、フマル酸イソプロピル
-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロ
ペンチル、フマル酸イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウン
デカフルオロヘキシ
ル、フマル酸イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-トリ
デカフルオロヘプ
チル、フマル酸イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ペン
タデカフル
50 オロオクチル、フマル酸イソプロピル-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリ
デカフル

6

ルオロオクチル、フマル酸イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ノナデカフルオロデシル、フ
マル酸イソプロピル-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘ
プタデ
カフルオロデシル、フマル酸イソプロピル-2-トリフ
ルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピル、フ
マル酸イソプロピル-3-トリフルオロメチル-4, 4, 4-トリフルオロプロ
4 4, 4-トリフルオロプロピル、フマル酸イソプロピル-
1-メチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロ
ピル、フマル酸イソプロピル-1-メチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘ
プタフルオロプロピル、フマル酸
-tert-ブチル-2, 2, 2-トリフルオロエチ
ル、フマル酸-tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 3-ペン
タフルオロプロピル、フマル酸-tert-ブチ
ル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロプロ
ピル、フマル酸-tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフル
5 5-ノナフルオロペンチル、フマル酸
-tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウン
デカフルオロヘキシ
ル、フマル酸-tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-トリ
デカフルオロヘ
6 6, 6, 7, 7, 7-トリデカフルオロヘ
プチル、フマル酸-tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ペン
タデカフル
7 フルオロオクチル、フマル酸-tert-ブチル-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリ
デカフルオロ
8 8-トリ
デカフルオロオクチル、フマル酸-tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ノ
ナデカフル
9 デシル、フマル酸-tert-ブチル-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘ
プタデカフル
10 10-ヘ
プタデカフルオロデシル、フマル酸-tert-ブチル-2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフル
オロプロ
11 3-トリフル
オロプロピル、フマル酸-tert-ブチル-3-トリフル
オロメチル-4, 4, 4-トリフル
12 4, 4-トリフル
オロプロ
ピル、フマル酸-tert-ブチル-1-メチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロ
13 3, 3, 3-ペン
タフルオロ
プロピル、フ
14 マル酸-tert-ブチル-1-メチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘ
プタフル
15 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
16 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
17 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
18 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
19 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
20 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
21 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
22 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
23 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
24 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
25 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
26 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
27 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
28 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
29 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
30 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
31 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
32 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
33 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
34 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
35 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
36 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
37 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
38 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
39 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
40 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
41 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
42 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
43 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
44 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
45 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
46 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
47 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
48 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
49 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ
50 4, 4, 4-ヘ
プタフル
オロプロ

【0020】更に前記重合体4において、必要に応じて構成単位となりうる前記他の共重合可能なモノマーとしては、オレフィン、(メタ)アクリル酸及びそれらのアルキルエステル；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸等の不飽和多塩基酸及びそれらのアルキルエステル、脂肪酸のビニルエステル、スチレン類、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、ビニルアルキルエーテル、ビニルアルキルケトン、ブタジエン類等を好ましく挙げるこ

(5)

特開平7-126552

7

8

とができ、具体的には例えばエチレン、プロピレン、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸アリール、ビニルブチルエーテル、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルカルバゾール、1, 3-ブタジエン、イソブレン等を好ましく挙げることができる。

【0021】前記重合体4を調製するには、一般に用いられるラジカル重合法等により容易に合成できる。具体的には、例えばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサノカルボニトリル、アゾビスバレントリル等のアゾ系ラジカル重合開始剤；過酸化ベンゾイル、*tert*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンパーオキシド、ジアシルパーオキシド等の有機過酸化物系ラジカル重合開始剤；過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の無機系ラジカル重合開始剤；過酸化水素-水酸化ナトリウム系等のレドックス系開始剤等の各種ラジカル重合開始剤等を用いて、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合又は放射線重合等の公知のラジカル重合法等により得ることができる。この際反応温度は10~100℃、反応時間は1~100時間であるのが好ましい。このようにして得られる前記重合体4の平均分子量は1000~300000であるのが望ましい。

【0022】前記含フッ素溶媒としては、具体的には例えばトリフルオロメチルベンゼン、1, 3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、ヘキサフルオロシクロヘキサン、ペルフルオロジメチルシクロヘキサン、ペルフルオロメチルシクロヘキサン、オクタフルオロデカリン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロメチルエタン等を挙げることができる。また商品名「アサヒクリン(AK225)」(旭硝子(株)社製)等の市販品を用いることもできる。

【0023】本発明の含フッ素硬化性塗液において、前記ジ(メタ)アクリル酸エステル1と前記重合体4との配合割合は、ジ(メタ)アクリル酸エステル1 100重量部に対して、重合体4が好ましくは0.001~50重量部、特に0.01~25重量部が望ましい。前記重合体4の配合割合が0.001重量部未満の場合、薄膜塗着性を改善することができず、50重量部を越えると硬化膜の表面硬度が低下するので好ましくない。また、前記含フッ素溶媒の配合割合は、特に限定されないが、好ましくは含フッ素硬化性塗液中の硬化性成分全量に対し2~50重量部が望ましい。

【0024】本発明の含フッ素硬化性塗液においては、必要に応じて他の硬化性成分として通常用いられる熱硬化性樹脂、エネルギー線硬化性樹脂等を配合することができる。例えば重合性不飽和基を2個以上有する多官能

性モノマー、具体的には、ジ(メタ)アクリル酸ヘキサノジオール、ジ(メタ)アクリル酸ノナンジオール、ジ(メタ)アクリル酸ネオペンチルグリコール、ジ(メタ)アクリル酸トリシクロデカンジメタノール、トリ(メタ)アクリル酸ペンタエリスリトール、トリス(アクリロキシエチル)イソシアネート、ジビニルベン、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等を好ましく挙げることができる。他の硬化性成分の配合割合は、前記ジ(メタ)アクリル酸エステル1 100重量部に対して100重量部以下、特に50重量部以下であるのが好ましい。硬化成分の配合割合が、100重量部を越える場合には、重合硬化した際に屈折率が上昇し、所望の硬化被膜が得られないので好ましくない。

【0025】本発明の含フッ素硬化性塗液は、前記含フッ素硬化性塗液を重合硬化して得られるものであって、鉛筆硬度H以上の表面硬度と、1.44以下の屈折率とを有する。また得られる膜厚は0.05~2000 μ mであるのが望ましい。

【0026】本発明の含フッ素硬化被膜を調製するには、例えば前記含フッ素硬化性塗液に必要に応じて硬化開始剤等を添加混合した後、通常行われる塗布方法、例えばロールコート法、グラビアコート法、ディップコート法及びスピンコート法等の方法により基材に塗布し、乾燥後、加熱硬化又は紫外線、電子線、放射線等の活性エネルギー線の照射等により重合硬化させる方法等により得ることができる。

【0027】前記硬化開始剤として、例えばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサノカルボニトリル、アゾビスバレントリル等のアゾ系のラジカル重合開始剤；過酸化ベンゾイル、*tert*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンパーオキシド、ジアシルパーオキシド等の有機過酸化物系のラジカル重合開始剤、さらにベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン系化合物；ベンジル、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ミヒラズケトン等のカルボニル化合物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾジベンゾイル等のアゾ化合物； α -ジケトンと三級アミンとの混合物等の光重合開始剤が使用できる。前記硬化開始剤の使用量は、含フッ素硬化性塗液中の硬化成分100重量部に対して0.01~10重量部であるのが好ましい。

【0028】前記基材としては、特に限定されるものではないが、例えば、ガラス、石、コンクリート、タイル等の無機材料；塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン樹脂、(メタ)アクリル樹脂、(メタ)アクリル酸エステル樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フuran樹脂、アミノ樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリイミド樹脂等の合成樹脂；鉄、アル

(6)

特開平7-126552

9

ミ、銅等の金属、更に木、紙等を挙げることができる。
【0029】更にまた前記乾燥、加熱条件は、室温〜200℃、0.5〜100時間の範囲で行うのが好ましい。

【0030】

【発明の効果】本発明の含フッ素硬化性塗液は、硬化成分として前記ジ(メタ)アクリル酸エステル1と重合体4とを含有するので、硬化させて得られる含フッ素硬化被膜は、耐候性、耐熱性、撥水撥油性に優れ、更に表面硬度が高いので耐摩耗性にも優れ、しかも低屈折率であるので、光透過性を有する特に反射防止膜材料等として有用である。更に、重合体4を含有するため、基材にはじかれることなく膜厚0.05〜2000μmの硬化被膜を得ることができる。またこの含フッ素硬化被膜は、建築物、自動車、電化製品等に用いられる硝子、金属、合成樹脂等に広く応用することができる他、含フッ素重合体特有の低表面エネルギーを有し、耐汚染性にも優れているので、タンパク質吸収の少ない生体適合材料、医療器具、臨床検査用器具等に応用することもできる。

【0031】

【実施例】以下、実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0032】

【実施例1】ジアクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ヘプタデカフルオロノニルエチレングリコール(以下F₁₇EGDAと略す)10重量部、ポリ(アクリル酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシル)(以下PF₁₇Aと略す)1重量部、トリフルオロメチルベンゼン100重量部を混合し含フッ素硬化性塗液を調製した。次いで浸漬式薄膜形成装置(杉山元医理器社製)を用いてポリエチレンテレフタレートフィルム(以下PETフィルムと略す)上に乾燥後の膜厚が0.15μmになるように塗布し、含フッ素塗膜を形成した。乾燥後、電子線照射器(岩崎電気社製)により加速器電圧174kV、ビーム電流5mAで吸収線量30Maradの電子線を照射し、硬化を行なって含フッ素硬化被膜を調製した。得られたPET上の膜厚0.15μmの含フッ素硬化被膜(以下薄膜と称す)の鉛筆硬度をJIS K5400に従って測定した。更に純水に対する接触角をコンタクトアングルメーター(共和科学株式会社製)を用いて測定した。また別に、前記調製した含フッ素硬化性塗

10

液を乾燥後の膜厚が500μmになるよう同様な方法で含フッ素塗膜を形成し、電子線照射器(岩崎電気社製)により加速器電圧174kV、ビーム電流5mAで吸収線量10Maradの電子線を照射、硬化して、含フッ素硬化被膜(以下厚膜と称す)を得た。得られた厚膜をPETフィルムから剥離し、アッペ屈折計(アタゴ株式会社製)を用いて屈折率を測定した。結果を表1に示す。

【0033】

【実施例2〜9】表1に示すジエステル1及び重合体4を用いた以外、また実施例8においては表1に示す他の共重合成分を用いた以外は、実施例1と同様に含フッ素硬化性塗液を調製した。得られた含フッ素硬化性塗液を用いて実施例1と同様に薄膜及び厚膜を調製し、屈折率、鉛筆硬度、接触角を測定した。結果を表1に示す。

【0034】

【実施例10】表1に示すジエステル1、重合体4及び硬化性開始剤として商品名「DAROCUR1116」

(メルク社製、アセトフェノン系化合物)を用いた以外は、実施例1と同様に含フッ素硬化性塗液を調製した。得られた含フッ素硬化性塗液を用いて実施例1と同様に薄膜及び厚膜を作製した。尚、塗膜の硬化は、電子線照射器の代わりにUV照射器(ORC社製、商品名「UV-330API」)を用い、330nmの紫外線を1000mJ/cm²照射した。得られた薄膜及び厚膜について実施例1と同様に各測定を行った。結果を表1に示す。

【0035】

【実施例11】表1に示すジエステル1、重合体4及び硬化性開始剤を用いた以外は、実施例1と同様に含フッ素硬化性塗液を調製した。得られた含フッ素硬化性塗液を用いて実施例1と同様に薄膜及び厚膜を作製した。尚、薄膜の硬化は100℃、2時間加熱して行い、厚膜は実施例1と同様にを行った。得られた薄膜及び厚膜について実施例1と同様に各測定を行った。結果を表1に示す。

【0036】

【比較例1】表1に示すジエステル1及び重合体4を用いた以外は、実施例1と同様に含フッ素硬化性塗液を調製した。得られた含フッ素硬化性塗液を用いて実施例1と同様に薄膜及び厚膜を調製し、屈折率、鉛筆硬度、接触角を測定した。結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

(7)

特開平7-126552

11

12

	ジエステル	他の共重合性成分	重合体 4	硬化開始剤	膜		厚 膜
					粘着強度	粘着率	
1	F ₁₇ EGDA 10重量部	-	PF ₁₇ A 1重量部	-	2H	123°	1.396
2	F ₁₉ EGDA 10重量部	-	PF ₁₇ A 1重量部	-	2H	124°	1.393
3	F ₄₁ EGDA 10重量部	-	PF ₁₇ A 1重量部	-	2H	124°	1.387
4	F ₂₃ EGDA 10重量部	-	PF ₁₇ A 1重量部	-	2H	123°	1.384
5	F ₁₇ EGDA 20重量部	-	PF ₁₇ A 1重量部	-	3H	119°	1.397
6	F ₁₇ EGDA 5重量部	-	PF ₁₇ A 1重量部	-	H	120°	1.394
7	F ₁₇ EGDA 10重量部	-	PF ₁₇ F 1重量部	-	2H	118°	1.395
8	F ₁₇ EGDA 8重量部	NMODA 2重量部	PF ₁₇ F 1重量部	-	4H	108°	1.425
9	F ₁₇ EGDA 10重量部	-	PF ₁₇ (A-B) 1重量部	-	2H	115°	1.389
10	F ₁₇ EGDMA 10重量部	-	PF ₁₇ A 1重量部	DAR-1116 0.1重量部	H	120°	1.396
11	F ₁₇ EGDMA 10重量部	-	PF ₁₇ A 1重量部	BPO 0.1重量部	2H	122°	1.397
比較例 1	F ₁₇ A 10重量部	-	PF ₁₇ A 1重量部	-	5B	124°	1.396

実 施 例

【0038】表1中の略記はそれぞれ以下の化合物を示す。

【0039】F₁₇EGDA；ジアクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘプタデカフルオロノニルエチレングリコール

F₁₉EGDA；ジアクリル酸-ペルフルオロ-7-メチルオクタシメチルエチレングリコール

F₄₁EGDA；ジアクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-ヘ

10, 11, 11, 11-ヘンエイコサフルオロノニルエチレングリコール

F₂₃EGDA；ジアクリル酸-ペルフルオロ-9-メチルデシルメチルエチレングリコール

F₂₃EGDMA；ジメタクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘプタデカフルオロノニルエチレングリコールNMODA；ジアクリル酸ノナンジオール

F₁₇A；アクリル酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘ

13

タデカフルオロデシル

PF_nA; ポリ (アクリル酸-3, 3, 4, 4, 5,
5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 1
0-ヘプタデカフルオロデシル)

PF_nF; ポリ (フマル酸-iso-3, 3, 4, 4,
5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 1
0, 10-ヘプタデカフルオロデシル)

P (F_nA-B); (アクリル酸-3, 3, 4, 4,
5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 1
0, 10-ヘプタデカフルオロデシル- α -10
-ブチル) 共重合体 (重量比4:1)

BPO; 過酸化ベンゾイルDAR. 1116; 商品名

(8)

特開平7-126552

14

「DAROCUR1116」(メルク社製)

【0040】

【比較例2】ジアクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4,
5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ヘプタ
デカフルオロノニルエチレングリコール (以下F_nEG
DAと称す) 10重量部及びトリフルオロメチルベンゼ
ン100重量部を混合して含フッ素硬化性塗液を調製し
た。次いで、実施例1と同様にしてPETフィルム上に
薄膜を作製するための塗布を試みたが、塗布後溶媒の蒸
発と共に、直ちにF_nEGDAがはじかれてしまい、薄
膜の形成ができなかった。